

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204323

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C09D 1/00

(21)Application number : 09-009901

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1997

(72)Inventor : SUGAWARA SATOKO

NISHIDE RICHIE

KIYONO TAKASHI

KAI YASUAKI

## (54) COATING LIQUID FOR FORMING HYDROPHILIC COATING FILM AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating liquid that has a long pot life and forms an antireflective coating film having excellent hydrophilicity and durability on glass, by mixing a titania sol prepared by hydrolyzing a titanium complex obtained from a solution of a titanium alkoxide and a diol-type organic compound with a silica sol and/or an alumina sol.

SOLUTION: The titanium alkoxide used is exemplified by a 1-5C one such as especially titanium methoxide or titanium butoxide and is used in the form of solution in an organic solvent such as methanol. The diol-type organic compound used is desirably 2-ethyl-1,3-hexanediol, butanediol or 2-methyl-2,4-pentanediol. The titanium alkoxide is mixed with the diol-type organic compound in a molar ratio of 1:(1-8) to form a titanium complex. 1mol of this complex is mixed with about 4mol of water to obtain a titania sol. The titania sol is mixed with a silica sol and an alumina sol to obtain a coating liquid.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3344256

[Date of registration] 30.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## \* NOTICES \*

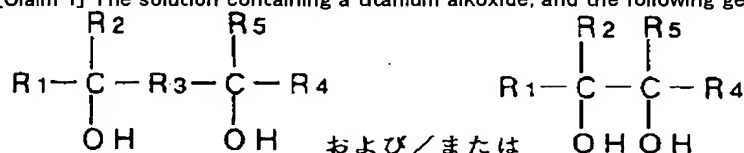
JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The solution containing a titanium alkoxide, and the following general formulas [\*\* 1]



$R_1$ : H、または  $C_pH_{2p+1}$        $R_4$ : H、または  $C_xH_{2x+1}$   
 $p=1\sim5$        $x=1\sim5$   
 $R_2$ :  $C_qH_{2q+1}$        $R_5$ : H、または  $C_yH_{2y+1}$   
 $q=1\sim5$        $y=1\sim5$   
 $R_3$ :  $C_rH_{2r}$   
 $r=1\sim3$

Coating liquid for hydrophilic coat formation characterized by having the titania sol which carried out hydrolysis processing of the titanium complex which comes out and is formed with the organic compound of the diol mold with which it is expressed, and a silica sol and/or alumina sol.

[Claim 2] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 characterized by the range of the addition of the organic compound of the diol mold to a titanium alkoxide being 1:1-8 in a mole ratio.

[Claim 3] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 with which the addition of the metallic oxide which consists of a titania, a silica, and an alumina is characterized by a silica and/or an alumina being 10 - 40 % of the weight to 60 - 90 % of the weight of titanias.

[Claim 4] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 characterized by a silica sol containing colloidal silica.

[Claim 5] Coating liquid for hydrophilic coat formation characterized by being the range whose particle diameter of the colloidal silica in a silica sol is 3-20nm.

[Claim 6] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 characterized by alumina sol containing the colloidal particle of an alumina.

[Claim 7] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 6 characterized by being the range whose diameter of a colloidal particle of the alumina in alumina sol is 5-20nm.

[Claim 8] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 to 5 with which a silica sol is characterized by alumina sol containing the colloidal particle of an alumina including the colloidal particle of a silica.

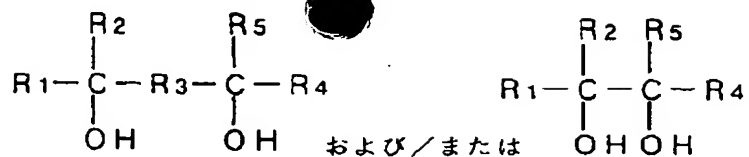
[Claim 9] Coating liquid for hydrophilic coat formation characterized by for the diameter of a colloidal particle of the silica in a silica sol being the range which is 3-20nm, and being the range whose diameter of a colloidal particle of an alumina is 5-20nm.

[Claim 10] The organic compound of a diol mold is 2-ethyl-, 1, 3-hexandiol, 2 and 2, 4-trimethyl -1, 3-pentanediol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 2, and 3-butanediol and the 2-methyl -2, coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 characterized by being at least one sort chosen from the group which consists of 4-pentanediol.

[Claim 11] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 characterized by a titanium alkoxide being at least one sort to carbon numbers 1-5.

[Claim 12] Coating liquid for hydrophilic coat formation according to claim 1 to 11 characterized by being the range whose moisture content is 0 - 5 % of the weight.

[Claim 13] To the solution containing a titanium alkoxide, they are the following general formulas [\*\* 2].



$R_1$ : H、または  $C_pH_{2p+1}$        $R_4$ : H、または  $C_xH_{2x+1}$   
 $p=1\sim5$        $x=1\sim5$   
 $R_2$ :  $C_qH_{2q+1}$        $R_5$ : H、または  $C_yH_{2y+1}$   
 $q=1\sim5$        $y=1\sim5$   
 $R_3$ :  $C_rH_{2r}$   
 $r=1\sim3$

the organic compound of the diol mold with which it is come out and expressed — in addition, the manufacture approach of the coating liquid for hydrophilic coat formation characterized by adding a silica sol and/or alumina sol to the titania sol obtained by heating at 20-80 degrees C, forming a titanium complex, and subsequently carrying out hydrolysis processing of this titanium complex.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the coating solution for hydrophilic coat formation used for forming a hydrophilic coat in front faces, such as glass, a mirror, and a metal, and its manufacture approach about the coating liquid for hydrophilic coat formation, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, inorganic glass etc. is widely used for goods, such as a windowpane, a mirror plane, and a spectacle lens, taking advantage of the property as a transparence base material. However, when the goods using these transparence base material were used in the location or temperature of high-humidity/temperature, the large interface of a humidity difference, etc., they produced dew condensation on the surface of goods, and they had the fault that originated in this and the front face of goods was tintured with cloudiness.

[0003] Especially the thing that the front face of a product blooms cloudy in a windowpane, a spectacle lens, a mirror, etc. also among transparence base materials is a serious problem. Therefore, the request about these amelioration is made from every direction, and the attempt which is going to give a hydrophilic property and endurance to various goods including a transparence base material until now is proposed variously.

[0004] As an approach of preventing the cloudiness on the front face of a base material, forming the coat of a hydrophilic property in front faces, such as glass, is performed. It is known for many years that cloudiness can be prevented by applying a surfactant to a front face as easiest means, and the attempt which raises the durability of the effectiveness by blending water-solution polymers, such as polyacrylic acid and polyvinyl alcohol, with a surfactant is made (for example, JP.52-101680,A etc.). However, in this approach, it is only giving a hydrophilic property temporarily and continuous effectiveness cannot be expected.

[0005] Moreover, the method of obtaining the hydrophilic thin film excellent in the hydrophilic property is proposed by JP.55-154351,A by forming the thin film containing a molybdic-acid ghost and/or a tungstic-acid ghost, and a phosphorylation object in a glass base material front face by the physical vapor deposition, chemical vacuum deposition, etc. It is P2 O5 to the glass which contains P2 O in JP.54-105120,A. The approach of giving a hydrophilic property is proposed by contacting a liquid or a steam. The approach of forming in JP.53-58492,A the hydrophilic film which was excellent in adhesion by applying the constituent containing a sulfonic acid type amphoteric surface active agent and mineral salt, or acetate to a base material using a lower alcohol solution is proposed. However, there was a fault that it was inferior to the long-term durability of hydrophilic ability also in which approach.

[0006] On the other hand, the attempt which forms the titania film on glass, is going to disassemble the pollutant which disassembles water, and the pollutant or odorant in air with the property of a photocatalyst, or adheres to a front face, and is going to maintain the clean surface has been performed (JP.63-97234,A, JP.2-223909,A, JP.7-100378,A). Since the film front face is defecated after ultraviolet rays are irradiated by these titanias film, it is well-known that the outstanding hydrophilic property is shown. Moreover, it applies also for many approaches of forming the titania film by the sol gel process (JP.7-100378,A etc.).

[0007] However, when such titania film was used as it is, after the optical exposure was carried out, the hydrophilic front face was obtained, but when the situation that light was not irradiated continued, the organic compound adhered to the titania front face gradually, and there was a fault that a hydrophilic property will be lost. Metallic oxides which have the outstanding hydrophilic property as an approach of preventing this fault, such as a silica and an alumina, are mixed with a titania, and even if the situation that light is not irradiated continues for a long time, it is possible that a hydrophilic property is maintained. According to the film of such a configuration, it excels in the durability of hydrophilic ability, and since it is the inorganic film, a hydrophilic property or fog resistance glass, and a mirror also with sufficient endurance can be obtained.

[0008] As an approach of forming on glass the film which added metallic oxides, such as a silica and an alumina, to the titania, a sol gel process is simple. In this case, although the sol of a silica or an alumina is added to the titania sol obtained by hydrolyzing the solution containing a titanium alkoxide, it applies on a substrate and it is possible to calcinate, since the usual titania sol has the very quick hydrolysis rate, and white deposits will be carried out in a short time after mixing or it will gel if it is made the above mixed sols, formation of the transparent film is difficult.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, as a hydrophilic coat with which it has durability and is satisfied of endurance in a Prior art, the system which added the silica and the alumina to the titania could be considered, but in order to produce this with a sol gel process, the coating solution with sufficient stability (pot life) was required.

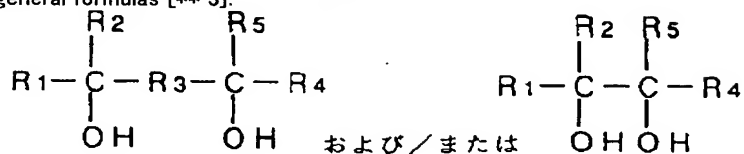
[0010] This invention tends to cancel the fault of such a conventional technique, and aims at offering the coating liquid for hydrophilic coat formation with sufficient stability used in order to form the hydrophilic coat excellent in a hydrophilic property and endurance on a base material, and its manufacture approach.

[0011]

[Means for Solving the Problem] By using the complex of the titanium formed with the solution containing a titanium alkoxide, and the organic compound of a specific diol mold, stability found out that the well excellent hydrophilic coat could be obtained, and this invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0012] The above-mentioned purposes of this invention are [ the solution containing a titanium alkoxide, and ] the following

general formulas [\*\* 3].



$\text{R}_1$ : H、または  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$        $\text{R}_4$ : H、または  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$   
 $p=1\sim 5$                                        $x=1\sim 5$   
 $\text{R}_2$ :  $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$                                $\text{R}_5$ : H、または  $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$   
 $q=1\sim 5$                                        $y=1\sim 5$   
 $\text{R}_3$ :  $\text{C}_r\text{H}_{2r}$   
 $r=1\sim 3$

It was attained by the coating liquid for hydrophilic coat formation characterized by having the titania sol which carried out hydrolysis processing of the complex of the titanium which comes out and is formed with the organic compound of the diol mold with which it is expressed, and a silica sol and/or alumina sol, and its manufacture approach.

[0013] Especially a desirable thing also in the organic compound of the diol mold used by this invention 2-ethyl -1, 3-hexandiol, 2 and 2, 4-trimethyl -1, 3-pentanediol, It is using at least one sort chosen from the group which consists of 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 2, and 3-butanediol and the 2-methyl -2, and 4-pentanediol. The stability of coating liquid and the description of a hydrophilic coat which are acquired by this are extremely excellent.

[0014]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the coating solution for hydrophilic coat formation used for forming a hydrophilic coat in front faces, such as glass, a mirror, and a metal, and its manufacture approach about the coating liquid for hydrophilic coat formation, and its manufacture approach.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## PRIOR ART

[Description of the Prior Art] From the former, inorganic glass etc. is widely used for goods, such as a windowpane, a mirror plane, and a spectacle lens, taking advantage of the property as a transparence base material. However, when the goods using these transparence base material were used in the location or temperature of high-humidity/temperature, the large interface of a humidity difference, etc., they produced dew condensation on the surface of goods, and they had the fault that originated in this and the front face of goods was tintured with cloudiness.

[0003] Especially the thing that the front face of a product blooms cloudy in a windowpane, a spectacle lens, a mirror, etc. also among transparence base materials is a serious problem. Therefore, the request about these amelioration is made from every direction, and the attempt which is going to give a hydrophilic property and endurance to various goods including a transparence base material until now is proposed variously.

[0004] As an approach of preventing the cloudiness on the front face of a base material, forming the coat of a hydrophilic property in front faces, such as glass, is performed. It is known for many years that cloudiness can be prevented by applying a surfactant to a front face as easiest means, and the attempt which raises the durability of the effectiveness by blending water-solution polymers, such as polyacrylic acid and polyvinyl alcohol, with a surfactant is made (for example, JP,52-101680,A etc.). However, in this approach, it is only giving a hydrophilic property temporarily and continuous effectiveness cannot be expected.

[0005] Moreover, the method of obtaining the hydrophilic thin film excellent in the hydrophilic property is proposed by JP,55-154351,A by forming the thin film containing a molybdic-acid ghost and/or a tungstic-acid ghost, and a phosphorylation object in a glass base material front face by the physical vapor deposition, chemical vacuum deposition, etc. It is P2 O5 to the glass which contains P2 O in JP,54-105120,A. The approach of giving a hydrophilic property is proposed by contacting a liquid or a steam. The approach of forming in JP,53-58492,A the hydrophilic film which was excellent in adhesion by applying the constituent containing a sulfonic acid type amphoteric surface active agent and mineral salt, or acetate to a base material using a lower alcohol solution is proposed. However, there was a fault that it was inferior to the long-term durability of hydrophilic ability also in which approach.

[0006] On the other hand, the attempt which forms the titania film on glass, is going to disassemble the pollutant which disassembles water, and the pollutant or odorant in air with the property of a photocatalyst, or adheres to a front face, and is going to maintain the clean surface has been performed (JP,63-97234,A, JP,2-223909,A, JP,7-100378,A). Since the film front face is defecated after ultraviolet rays are irradiated by these titanias film, it is well-known that the outstanding hydrophilic property is shown. Moreover, it applies also for many approaches of forming the titania film by the sol gel process (JP,7-100378,A etc.).

[0007] However, when such titania film was used as it is, after the optical exposure was carried out, the hydrophilic front face was obtained, but when the situation that light was not irradiated continued, the organic compound adhered to the titania front face gradually, and there was a fault that a hydrophilic property will be lost. Metallic oxides which have the outstanding hydrophilic property as an approach of preventing this fault, such as a silica and an alumina, are mixed with a titania, and even if the situation that light is not irradiated continues for a long time, it is possible that a hydrophilic property is maintained. According to the film of such a configuration, it excels in the durability of hydrophilic ability, and since it is the inorganic film, a hydrophilic property or fog resistance glass, and a mirror also with sufficient endurance can be obtained.

[0008] As an approach of forming on glass the film which added metallic oxides, such as a silica and an alumina, to the titania, a sol gel process is simple. In this case, although the sol of a silica or an alumina is added to the titania sol obtained by hydrolyzing the solution containing a titanium alkoxide, it applies on a substrate and it is possible to calcinate, since the usual titania sol has the very quick hydrolysis rate, and white deposits will be carried out in a short time after mixing or it will gel if it is made the above mixed sols, formation of the transparent film is difficult.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] Since the coating liquid for hydrophilic coat formation of this invention is excellent in stability, the hydrophilic effectiveness is maintained upwards for a long time, and the hydrophilic coat obtained by this is excellent also in abrasion resistance.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, as a hydrophilic coat with which it has durability and is satisfied of endurance in a Prior art, the system which added the silica and the alumina to the titania could be considered, but in order to produce this with a sol gel process, the coating solution with sufficient stability (pot life) was required.

[0010] This invention tends to cancel the fault of such a conventional technique, and aims at offering the coating liquid for hydrophilic coat formation with sufficient stability used in order to form the hydrophilic coat excellent in a hydrophilic property and endurance on a base material, and its manufacture approach.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

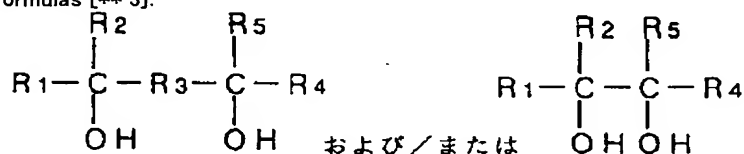
2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## MEANS

[Means for Solving the Problem] By using the complex of the titanium formed with the solution containing a titanium alkoxide, and the organic compound of a specific diol mold, stability found out that the well excellent hydrophilic coat could be obtained, and this invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0012] The above-mentioned objects of this invention are [ the solution containing a titanium alkoxide, and ] the following general formulas [\*\* 3].



R<sub>1</sub>: H、または C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>

p=1~5

R<sub>2</sub>: C<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub>

q=1~5

R<sub>3</sub>: C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>

r=1~3

R<sub>4</sub>: H、または C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>

x=1~5

R<sub>5</sub>: H、または C<sub>y</sub>H<sub>2y+1</sub>

y=1~5

It was attained by the coating liquid for hydrophilic coat formation characterized by having the titania sol which carried out hydrolysis processing of the complex of the titanium which comes out and is formed with the organic compound of the diol mold with which it is expressed, and a silica sol and/or alumina sol, and its manufacture approach.

[0013] Especially a desirable thing also in the organic compound of the diol mold used by this invention 2-ethyl -1, 3-hexandiol, 2 and 2, 4-trimethyl -1, 3-pentanediol,

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this although an example explains this invention to a detail further.

[0037] As an alkoxide of example 1 titanium, titanium tetra-isopropoxide was dissolved so that it might become ethanol with 0.5 mol/L, and in addition, it flowed back for 1.5 hours so that it might become this solution with 0.5 mol/L about 1,3-butanediol as a ligand. After cooling to the room temperature and adding 5g of nitric acids 70% in this, 0.5 mol/L dropping of the water was carried out, reflux of 1.5 hours was performed, and the titania sol was obtained.

[0038] Thus, IPA-S (the trade name by Nissan Chemical Industries, Ltd., 8-11nm of particle systems) was mixed with the obtained titania sol solution as colloidal silica, it diluted with 1-butanol and the spreading solution was obtained so that solid content concentration might become 3%. It was made for the addition of colloidal silica to serve as 30 % of the weight of silicas to 70 % of the weight of titanias.

[0039] Sequential washing of magnitude 100mmx100mm and the clear float glass substrate with a thickness of 1.9mm was carried out by neutral detergent, water, and ethanol, and after drying, the thing in which the coat of a silica with a thickness of 80nm was formed was used as the substrate for coats. To this substrate for coats, with the spin coating method, the above-mentioned spreading solution was coated with the conditions for 1000rpm/, and was calcinated for 10 minutes at 600 degrees C of wind desiccation.

[0040] The obtained coat was the transparent thing of 120nm of thickness. Cloudiness was not generated even if the waterdrop contact angle on the obtained front face of a coat blew exhalation at 3 degrees. Moreover, the cloudiness according to an exhalation trial at 7 degrees did not have the contact angle after leaving it all over a 24-hour dark room. Moreover, when oleic acid was made to adhere and the contact angle was made into 30 degrees or more, cloudiness occurred by exhalation. They are 0.5 mW/cm<sup>2</sup> with a xenon lamp to this. When ultraviolet rays were irradiated for 12 hours, the waterdrop contact angle became 9 degrees, and cloudiness was not generated when the exhalation trial was carried out again.

[0041] In the silica sol used by this example, the moisture content in coating liquid is 5 or less % of the weight for the organic solvent system. After keeping coating liquid at a room temperature within a well-closed container for 2 hours, the coat was able to be formed similarly.

[0042]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 0 4 3 2 3

(43) 公開日 平成 1 0 年 ( 1 9 9 8 ) 8 月 4 日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09D 1/00

識別記号

庁内整理番号

F I

C09D 1/00

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 3 O L (全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 9 9 0 1

(22) 出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 1 月 2 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 9 9 7

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

(72) 発明者 菅原 聡子

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 西出 利一

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 清野 俊

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性被膜形成用コーティング液およびその製造方法

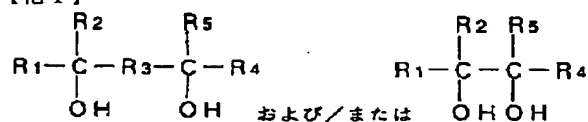
(57) 【要約】

る親水性被膜形成用コーティング液。

【課題】 ガラス、ミラー、金属等の表面に親水性被膜を形成するのに用いる親水性被膜形成用コーティング溶液およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 チタンアルコキシドを含む溶液と、以下の一般式

【化 1】



R<sub>1</sub>: H、または C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>  
p=1~5

R<sub>2</sub>: C<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub>  
q=1~5

R<sub>3</sub>: C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>  
r=1~3

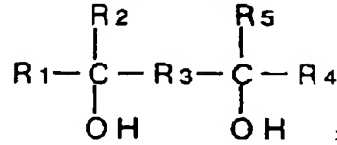
R<sub>4</sub>: H、または C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>  
x=1~5

R<sub>5</sub>: H、または C<sub>y</sub>H<sub>2y+1</sub>  
y=1~5

で表されるジオール型の有機化合物とで形成されるチタン錯体を加水分解処理したチタニアゾルと、シリカゾルおよび/またはアルミナゾルとを有することを特徴とす

## 【特許請求の範囲】

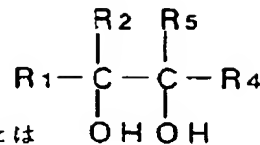
【請求項 1】 チタンアルコキシドを含む溶液と、以下



および/または

の一般式

【化 1】

 $\text{R}_1$ : H、または  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$  $p=1\sim 5$  $\text{R}_2$ :  $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$  $q=1\sim 5$  $\text{R}_3$ :  $\text{C}_r\text{H}_{2r}$  $r=1\sim 3$  $\text{R}_4$ : H、または  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$  $x=1\sim 5$  $\text{R}_5$ : H、または  $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$  $y=1\sim 5$ 

で表されるジオール型の有機化合物とで形成されるチタン錯体を加水分解処理したチタニアゾルと、シリカゾルおよび/またはアルミナゾルとを有することを特徴とする親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 2】 チタンアルコキシドに対するジオール型の有機化合物の添加量がモル比で 1 : 1 ~ 8 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 3】 チタニア、シリカ、アルミナからなる金属酸化物の添加量がチタニア 60 ~ 90 重量% に対して、シリカおよび/またはアルミナが 10 ~ 40 重量% であることを特徴とする請求項 1 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 4】 シリカゾルがコロイダルシリカを含むことを特徴とする請求項 1 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 5】 シリカゾル中のコロイダルシリカの粒子径が 3 ~ 20 nm の範囲であることを特徴とする親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 6】 アルミナゾルがアルミナのコロイド粒子を含むことを特徴とする請求項 1 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 7】 アルミナゾル中のアルミナのコロイド粒子径が 5 ~ 20 nm の範囲であることを特徴とする請求項 6 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 8】 シリカゾルがシリカのコロイド粒子を含み、アルミナゾルがアルミナのコロイド粒子を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 9】 シリカゾル中のシリカのコロイド粒子径が 3 ~ 20 nm の範囲であり、アルミナのコロイド粒子径が 5 ~ 20 nm の範囲であることを特徴とする親水性被膜形成用コーティング液。

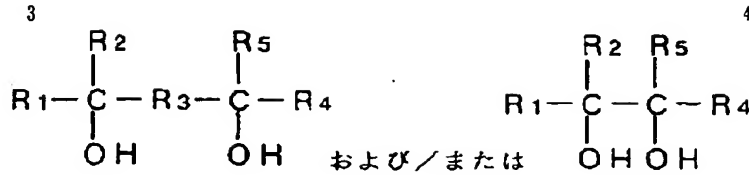
【請求項 10】 ジオール型の有機化合物が 2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールおよび 2-メチル-2, 4-ペンタジオールから成る群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

30 【請求項 11】 チタンアルコキシドが炭素数 1 ~ 5 までの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 12】 含水量が 0 ~ 5 重量% の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 記載の親水性被膜形成用コーティング液。

【請求項 13】 チタンアルコキシドを含む溶液に、以下の一般式

【化 2】



$\text{R}_1$ : H、または  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$   
 $p=1\sim5$   
 $\text{R}_2$ :  $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$   
 $q=1\sim5$   
 $\text{R}_3$ :  $\text{C}_r\text{H}_{2r}$   
 $r=1\sim3$

$\text{R}_4$ : H、または  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$   
 $x=1\sim5$   
 $\text{R}_5$ : H、または  $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$   
 $y=1\sim5$

で表されるジオール型の有機化合物を加えて、20～80℃で加熱してチタン錯体を形成し、次いで該チタン錯体を加水分解処理して得られたチタニアゾルに、シリカゾルおよび/またはアルミナゾルを加えることを特徴とする親水性被膜形成用コーティング液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水性被膜形成用コーティング液およびその製造方法に関し、特にガラス、ミラー、金属等の表面に親水性被膜を形成するのに用いる親水性被膜形成用コーティング溶液およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、無機ガラス等は、透明基材としての性質を活かして、例えば窓ガラス、鏡面、眼鏡レンズなどの物品に広く利用されている。しかしながら、これら透明基材を用いた物品は、高温高湿の場所または温度や湿度差の大きい境界面などにおいて使用すると物品の表面に結露を生じ、これに起因して物品の表面が曇りを帯びるという欠点があった。

【0003】特に透明基材のうちでも、窓ガラス、眼鏡レンズ、鏡などにおいて製品の表面が曇ったりすることは重大な問題である。従って各方面からこれらの改良に関する要望がなされており、これまでに透明基材をはじめとする各種物品に対して親水性や耐久性を付与しようとする試みが種々提案されている。

【0004】基材表面の曇りを防止する方法として、ガラス等の表面に親水性の被膜を形成することが行われている。最も簡単な手段として、界面活性剤を表面に塗布することで曇りを防ぐことができることは古くから知られており、界面活性剤にポリアクリル酸やポリビニルアルコールなどの水溶液ポリマーを配合することでその効果の持続性を上げる試みがなされている（例えば、特開昭52-101680号公報等）。しかしながら、この方法においては、一時的に親水性を付与するのみであり連続的な効果を期待することはできない。

【0005】また、特開昭55-154351号公報には、ガラス基材表面に、モリブデン酸化物および/また

はタングステン酸化物とリン酸化物とを含む薄膜を物理蒸着や化学蒸着等で形成することにより親水性に優れた親水性薄膜を得る方法が提案されている。特開昭54-105120号公報には、P、Oを含むガラスに、P、O、の液体または蒸気を接触させることにより親水性を付与する方法が提案されている。特開昭53-58492号公報には、スルホン酸型両性界面活性剤および無機塩または酢酸塩を含む組成物を低級アルコール溶液を用いて基材に塗布することにより密着性に優れた親水膜を形成する方法が提案されている。しかしながら、どちらの方法においても親水性能の長期持続性に劣るという欠点があった。

【0006】一方、ガラス上にチタニア膜を形成し、光触媒の特性によって水や空気中の汚染物質または臭気物質を分解したり、表面に付着する汚染物質を分解して清浄な表面を保とうとする試みが行われてきた（特開昭63-97234号公報、特開平2-223909号公報、特開平7-100378号公報）。これらチタニア膜に紫外線が照射された後は、膜表面が清浄化されているため、優れた親水性を示すことは周知のことである。また、ゾルゲル法によるチタニア膜を形成する方法も多数出願されている（特開平7-100378号公報等）。

【0007】しかしながら、このようなチタニア膜をこのまま使用すると、光照射された後は親水性表面が得られるが、光が照射されない状況が続くと、徐々にチタニア表面に有機化合物が付着し親水性が失われてしまうという欠点があった。この欠点を防止する方法としては、優れた親水性をもつ、シリカやアルミナなどの金属酸化物をチタニアと混合し、光が照射されない状況が長時間続いても親水性が維持されるようにすることが考えられる。このような構成の膜によれば、親水性能の持続性に優れ、かつ無機膜であるために耐久性もよい、親水性または防曇性ガラスやミラーを得ることができる。

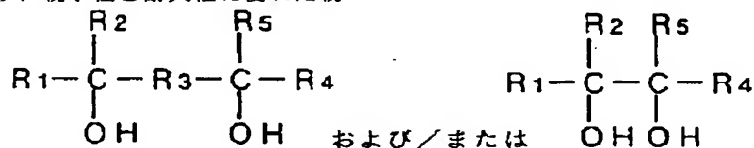
【0008】チタニアにシリカやアルミナ等の金属酸化物を添加した膜をガラス上に形成する方法としては、ゾルゲル法が簡便である。この場合、チタンアルコールを含む溶液を加水分解して得られたチタニアゾルにシリ

力やアルミナのゾルを添加して基板上に塗布し、焼成することが考えられるが、通常のチタニアゾルは加水分解速度が非常に速いため、上記のような混合ゾルにすると、混合後短時間で白沈したり、ゲル化したりするので、透明な膜の形成が困難である。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、従来の技術においては、持続性を有し耐久性を満足する親水性被膜としては、チタニアにシリカやアルミナを添加した系が考えられるが、これをゾルゲル法で作製するために安定性（ポットライフ）の良いコーティング溶液が必要であった。

【0010】本発明は、このような従来技術の欠点を解消しようとするものであり、親水性と耐久性に優れた親



$\text{R}_1$ : H、または  $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$

$p=1\sim 5$

$\text{R}_2$ :  $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$

$q=1\sim 5$

$\text{R}_3$ :  $\text{C}_r\text{H}_{2r}$

$r=1\sim 3$

$\text{R}_4$ : H、または  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

$x=1\sim 5$

$\text{R}_5$ : H、または  $\text{C}_y\text{H}_{2y+1}$

$y=1\sim 5$

で表されるジオール型の有機化合物とで形成されるチタンの錯体を加水分解処理したチタニアゾルと、シリカゾルおよび/またはアルミナゾルとを有することを特徴とする親水性被膜形成用コーティング液およびその製造方法により達成された。

【0013】本発明で用いるジオール型の有機化合物の中でも特に好ましいのは、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールおよび2-メチル-2, 4-ペンタジオールから成る群から選ばれた少なくとも1種を用いることであり、これにより得られるコーティング液の安定性と親水性被膜の性状は極めて優れたものである。

【0014】チタンアルコキシドとしては、公知のものの中から適宜選択して使用することができるが、特に炭素数1~5までの少なくとも1種を用いることが好ましい。その具体的としては、チタニウムメトキシド、チタニウムエトキシド、チタニウム*n*-プロポキシド、チタニウム*i*s*o*-プロポキシド、チタニウム*n*-ブトキシド、チタニウム*i*s*o*-ブトキシド、チタニウム*s*e*c*-ブトキシド等が挙げられるが、この例に特に限定されるものではない。

【0015】このチタンアルコキシドは、有機溶媒に溶

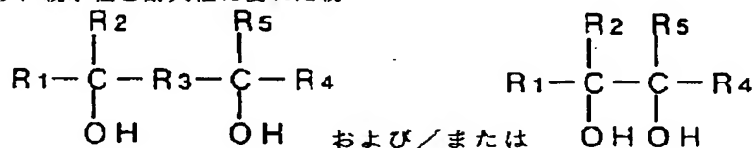
水性被膜を基材上に形成するために用いる、安定性の良い親水性被膜形成用コーティング液およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、チタンアルコキシドを含む溶液と特定のジオール型の有機化合物とで形成されるチタンの錯体を用いることにより、安定性が良く優れた親水性被膜を得られることを見出し、本発明に到達した。

【0012】本発明の上記の目的は、チタンアルコキシドを含む溶液と、以下の一般式

#### 【化3】



解して使用するが、用いる有機溶媒としては、チタンアルコキシドと加えるジオール型の有機化合物を溶解するものであれば、特に制限されるものではない。その具体的としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等の1級アルコール、イソプロピルアルコール等の2級アルコール、ターシャルブタノール等の3級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、芳香族、脂環式の炭化水素等の一般的な溶媒が挙げられ、これらを単独で、または混合して用いることができる。チタンアルコキシドを含む溶液にジオール型の有機化合物を加えた後、20~80℃で攪拌を行なうことによってチタン錯体が形成される。

【0016】チタンアルコキシドは、加水分解速度が非常に速いため、チタンアルコキシド溶液にそのまま水を添加すると白沈を生じやすい。また、シリカやアルミナのゾルを添加したときにゲル化しやすく不安定で、透明な膜が得られない。そこで、ジオール型の化合物を配位子として用い、チタン錯体を形成することによって、水に対する安定性が増し、他の金属酸化物と混合する際に安定性が向上する。このため透明な膜が得られる。また、空気中の水分による加水分解も抑制できるため、保存安定性が増す。さらに、配位子として本発明による化

合物を用いることによって成膜や焼成時にチタニアの結晶化が適度に進むため、光触媒性能に非常に優れた膜が得られる。

【0017】チタンアルコキシドに対するジオール型の有機化合物の添加量は、モル比で1:1~8の範囲となるようにすることが好ましい。これよりも有機化合物が少ないと、チタニアゾルの安定性が不足し、これよりも多いと親水性被膜を形成した後の焼成で、有機化合物が分解することによって生じる空孔が多すぎて膜の耐磨耗性が不十分になる。

【0018】チタン錯体を形成した後に、加水分解処理を行ないチタニアゾルを得る。加水分解処理は、水を添加して行なう。水の添加量としては、チタンアルコキシドの当モルから4倍モル程度が好ましい。水の添加量が少なすぎると加水分解が十分に進まず、多すぎるとゾル液の安定性が悪くなる。

【0019】加水分解を進める際、チタン錯体を安定化するために、溶液を酸性にすることがより好ましい。酸性にするために加える酸としては、公知の酸の中から適宜選択して使用することができ、例えば塩酸、硝酸、硫酸、酢酸などが挙げられる。水を加えた後、チタン錯体溶液を、20~80℃で攪拌することによって加水分解を進め、チタニアゾルが得られる。

【0020】上記のチタニアゾルに、シリカゾルおよび/またはアルミナゾルを加えることによって、親水性被膜形成用コーティング液が得られる。シリカゾルとアルミナゾルの添加量は、チタニア60~90重量%に対して、シリカとアルミナを合わせて10~40重量%となるようにすることが好ましい。これよりもシリカとアルミナの添加量が少ないと、得られる親水性被膜に光が照射されない場合の親水性の維持性が不足し、これよりも多いと得られる親水性被膜の表面に汚染物質が付着した場合の光分解性が不足する。

【0021】加えるシリカゾルやアルミナゾルとしては、金属アルコキシドから作製した様な、オリゴマー・プレポリマータイプのものを用いてもよいし、シリカやアルミナのコロイド粒子が分散したコロイド溶液を使用してもよい。また、シリカゾルまたはアルミナゾルとしては、一般に市販されているものを用いることもできる。その具体的としては、例えばシリカゾルとしてはスーパーセラ（大八化学工業所製の商品名）、セラミカ（日板研究所製の商品名）、HAS（コルコート社製の商品名）、コルコート6P（コルコート社製の商品名）、アトロンSiN-500（日本曹達株式会社製の商品名）、CGS-D1-0600（チッソ株式会社製の商品名）、スノーテックス（日産化学工業株式会社製の商品名）、アルミナゾルとしては、アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-500（日産化学工業株式会社製の商品名）、カタロイドAS-3（触媒化成工業株式会社製の商品名）などを挙げる

ことができる。

【0022】また、加えるシリカゾルやアルミナゾルは、酸性のもの、または酸性で安定なものを用いることが好ましい。本発明で用いるチタニアゾルは、酸性域で安定なため、溶液の安定性を確保するために、加える金属酸化物ゾルも酸性域で安定であることが好ましい。

【0023】コロイド粒子系の金属酸化物を用いる場合には、コロイド粒子の粒子径がシリカならば3~20nm、アルミナならば5~20nmに範囲にあることが好ましい。これよりも小さなコロイド粒子は現実には得られにくく、逆にこれより大きいと得られる親水性被膜の透明性が低くなる。

【0024】使用する金属酸化物ゾルは、水系ではなく有機溶媒系であることがより好ましい。市販されているものとしては、例えばシリカゾルではMA-ST-MやIPA-STやIPA-XS（日産化学工業株式会社製の商品名）などが挙げられる。有機溶媒系の金属酸化物ゾルを用いることによって、よりポットライフの長い安定したコーティング溶液が得られる。もちろん、水系のものを使用しても問題なく親水性被膜を形成することができるが、24hr程度でゲル化が生じるため、コーティング液の調整後短時間で膜形成を行なう必要がある。コーティング液中の水分含有量は5重量%以下とすると、ゲル化しにくく扱いが容易である。

【0025】シリカやアルミナなどの金属酸化物ゾルとしては、コロイド粒子分散タイプ以外のものを用いる場合には、その添加量はチタニアを含めた全金属酸化物の15重量%以下とするのが好ましい。15重量%を超えると、得られる親水性被膜の光触媒性が低下してしまう。

【0026】親水性コーティング液は、必要に応じて溶媒を希釈して用いることができる。希釈に使用する溶媒としては、コーティング液中に含まれる金属酸化物ゾルが溶解するものであれば何でもよいが、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等の1級アルコール、イソプロピルアルコール等の2級アルコール、ターシャルブタノール等の3級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、芳香族、脂環式の炭化水素等の一般的な溶媒が挙げられ、これらを単独で、または混合して用いることができる。

【0027】このようにして得られたコーティング液を基板表面に塗布し、焼成処理を行なうことによって、親水性と耐久性に優れた親水性被膜を形成することができる。使用する基板としては、金属、ガラス、樹脂等の無機や有機の材料が挙げられる。また、透明基材、不透明基材、または透明基材の片面にミラー処理された鏡体であっても使用することができる。

【0028】基板上に親水性被膜形成用のコーティング



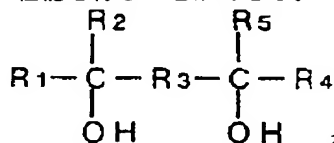
液を塗布する方法としては、公知の塗布手段の中から適宜選択して使用することができ、例えば、浸漬引上げ法（ディッピング法）、スプレー法、フローコート法、スピンコート法などが挙げられる。

【0029】コーティング液を塗布後に、300～850℃で焼成することによって親水性被膜が得られる。焼成温度が300℃より低いと、膜硬度が不足するし、850℃より高いと、チタニアがルチン型に相転移しやすく十分な光触媒性が得られにくくなる。

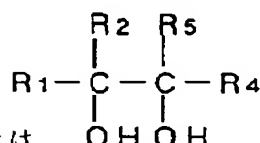
【0030】親水性被膜の膜厚としては、20～300nmの範囲にあることが好ましい。膜厚が20nmより薄すぎると親水性能が不足し、300nmより厚すぎると焼成時クラックなどが発生しやすく、透明な膜が得られにくくなる。

【0031】基板上に金属酸化物膜からなる第1層を形成し、この第1層上に第2層として親水性被膜を形成した2層構成としてもよい。第1層の金属酸化物としては、例えばシリカなどを用いることができる。

【0032】チタニアの光触媒特性によって汚れを分解するための光源としては、400nm以下の紫外線を含むものが良く、例えば太陽光、水銀等、蛍光灯、ハロゲンランプ、ショートアークキセノン光、レーザー光などが挙げられる。本発明では、親水性被膜を形成した部分に直接光が照射されるように光源を設けてもよいが、通常は特別に光源を要せず、例えば室内の蛍光灯や太陽などの自然光によって十分に性能を得ることができる。



および/または



R<sub>1</sub>: H、またはC<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>  
p=1～5

R<sub>2</sub>: C<sub>q</sub>H<sub>2q+1</sub>  
q=1～5

R<sub>3</sub>: C<sub>r</sub>H<sub>2r</sub>  
r=1～3

R<sub>4</sub>: H、またはC<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>  
x=1～5

R<sub>5</sub>: H、またはC<sub>y</sub>H<sub>2y+1</sub>  
y=1～5

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0037】実施例1

チタンのアルコキシドとしてチタニウムテトライソプロポキシドをエタノールに0.5mol/Lとなるように溶解し、この溶液に配位子として1,3-ブタンジオールを0.5mol/Lとなるように加えて1.5時間還流した。室温まで冷却し、この中に70%硝酸を5g添加した後、水を0.5mol/L滴下し、1.5時間の還流を行ない、チタニアゾルを得た。

【0033】以上説明したように、本発明によれば、チタン錯体を形成してから加水分解したチタニアゾルを用いることによって、コーティング液の安定性が高くなり、これにより形成される親水性被膜も親水特性の非常に優れたものを得ることができる。

【0034】チタニアゾルの安定性を高めるために、ジエタノールアミンなどのアミン系有機化合物やエチレングリコールを配位子として用い、チタン錯体を形成する方法は一般的である。しかし、アミン系配位子は塩基性域で安定であるのに対して、シリカゾルやアルミナゾルは、一般的に酸性安定のものが多く、これらの添加によってゲル化が生じ、透明な親水性被膜を形成することができない。また、エチレングリコールを配位子とすると、酸性領域で安定なため、シリカやアルミナを添加しても透明な親水性被膜が形成できるが、得られた被膜の光触媒性能は必ずしも良くない。本発明によるジオール型の有機化合物以外のもの、例えば2-(2-メトキシエトキシ)エタノールのような配位子を用いた場合でも、透明な親水性被膜は形成できたが、光触媒性能はやはり良くなかった。

【0035】従って本発明では、特に以下の化4で示されるジオール型の有機化合物を配位子とした場合に、コーティング液の安定性と、得られる親水性被膜の光触媒性能が共に優れることを見いだしたものである。

【化4】

【0038】このようにして得られたチタニアゾル溶液とコロイダルシリカとしてIPA-S（日産化学工業株式会社製の商品名、粒子系8～11nm）とを混合し、固形分濃度が3%となるように1-ブタノールで希釈し塗布溶液を得た。コロイダルシリカの添加量は、チタニア70重量%に対してシリカ30重量%となるようにした。

【0039】大きさ100mm×100mm、厚さ1.9mmのクリアフロートガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄し、乾燥した後、厚さ80nmのシリカの被膜を形成したものを被膜用基板とした。この被膜用基板に上記塗布溶液をスピンコーティング法によ

り、1000rpm/分の条件でコーティングし、風乾燥600℃で10分間焼成した。

【0040】得られた被膜は膜厚120nmの透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は3°で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24時間暗室中に放置した後の接触角は7°で呼気試験による曇りはなかった。また、オレイン酸を付着させ接触角を30°以上にすると呼気によって曇りが発生した。これにキセノンランプで0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を12時間照射すると、水滴接触角は9°となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。

【0041】本実施例で使用したシリカゾルは、有機溶媒系のため、コーティング液中の含水量は5重量%以下となっている。コーティング液を密閉容器内で室温で2時間保管した後も、同様に被膜を形成することができた。

#### 【0042】実施例2

配位子として2-メチル-2,4-ペンタンジオールを用いた以外は、実施例1と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成したところ、厚さ120nmの透明な被膜が得られた。得られた被膜表面の水滴接触角は3°で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24時間暗室中に放置した後の接触角は8°で呼気試験による曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を30°以上にすると呼気によって曇りが発生した。これにキセノンランプで0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を12時間照射すると、水滴接触角は10°となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。

【0043】本実施例で使用したシリカゾルは、有機溶媒系のため、コーティング液中の含水量は5重量%以下となっている。コーティング液を密閉容器内で室温で2週間保管した後も、同様に被膜を形成することができた。

#### 【0044】実施例3

配位子として2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールを用いた以外は、実施例1と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成したところ、厚さ110nmの透明な被膜が得られた。得られた被膜表面の水滴接触角は3.5°で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24時間暗室中に放置した後の接触角は8°で呼気試験による曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を30°以上にすると呼気によって曇りが発生した。これにキセノンランプで0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を12時間照射すると、水滴接触角は7°となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。

【0045】本実施例で使用したシリカゾルは、有機溶媒系のため、コーティング液中の含水量は5重量%以下となっている。コーティング液を密閉容器内で室温で2週間保管した後も、同様に被膜を形成することができ

た。

#### 【0046】実施例4

添加する金属酸化物ゾルとして、アルミナゾルを用いた以外は、実施例1と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。アルミナゾルはコロイド粒子分散型のアルミナゾル-520（日産化学工業株式会社製の商品名、粒子系10~20nm）を用いた。

【0047】得られた親水性被膜は、厚さ110nmの透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は、4.5°で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24時間暗室中に放置した後の接触角は13°で呼気試験により曇りが発生したがすぐに消滅した。オレイン酸を付着させ接触角を30°以上にすると呼気によって曇りが発生した。これにキセノンランプで0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を12時間照射すると、水滴接触角は10°となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。

【0048】本実施例によるコーティング液で使用したアルミナゾルは水系であるので、コーティング液の含水量は10重量%以上となっている。このため、有機溶媒系のシリカゾルを用いた実施例1~3ほどの液安定性はなかった。しかし24時間以内ならば、透明膜を成膜することが可能であった。

#### 【0049】実施例5

添加する金属酸化物ゾルとしては、アルミナゾルとシリカゾルの両方を用いた以外は、実施例1と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。アルミナゾルはコロイド粒子分散型のアルミナゾル-520（日産化学工業株式会社製の商品名、粒子系10~20nm）を、シリカゾルとしてはIPA-XS（日産化学工業株式会社製の商品名、粒子系4~6nm）を用いた。金属酸化物の混合比は、チタニア70重量%、アルミナ10重量%、シリカ20重量%となるようにした。

【0050】得られた親水性被膜は、厚さ120nmの透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は4°で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24時間暗室中に放置した後の接触角は12°で呼気試験により曇りが発生したがすぐに消滅した。オレイン酸を付着させ接触角を30°以上にすると呼気によって曇りが発生した。これにキセノンランプで0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を12時間照射すると、水滴接触角は9°となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。本例によるコーティング液は、調整後24時間以内であれば透明膜を形成可能であった。

#### 【0051】実施例6,7

添加するシリカゾルとして、IPA-XS（日産化学工業株式会社製の商品名、粒子系4~6nm）と、コート6P（コート社製の商品名）との2種類を用いた以外は、実施例1と全く同様にコーティング液を製造した。金属酸化物の混合比は、チタニア80重量%、1

PA-XS 1 0 重量%、コルコート 6 P 1 0 重量%（実施例 6）、および、チタニア 8 0 重量%、IPA-XS 5 重量%、コルコート 6 P 1 5 重量%（実施例 7）の 2 通りを検討した。

【0052】得られた親水性被膜は、ともに厚さ 1 1 0 nm の透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は、実施例 6、7 とともに 4° で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は 6°（実施例 6）と 9°（実施例 7）で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を 3 0° 以上にすると、実施例 6、7 とともに呼気によって曇りが発生したが、キセノンランプで 0.5 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 12 時間照射すると、水滴接触角は 8°（実施例 6）と 1 0°（実施例 7）となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。本実施例によるコーティング液は、調整 2 週間後にも透明膜を形成することができた。

#### 【0053】実施例 8、9

配位子として添加する 1、3-ブタンジオールの量を代えた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造した。1、3-ブタンジオールの添加量は、1.5 mol/L（実施例 8）および 4.0 mol/L（実施例 9）の 2 種類とした。

【0054】得られた親水性被膜は、ともに厚さ 1 3 0 nm の透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は実施例 8、9 とともに 3.5° で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は 7°（実施例 8）と 8°（実施例 9）で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を 3 0° 以上にすると、実施例 8、9 とともに呼気によって曇りが発生したが、キセノンランプで 0.5 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 12 時間照射すると、水滴接触角は 1 0°（実施例 6）と 9°（実施例 7）となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。本実施例によるコーティング液は、調整 2 週間後にも透明膜を形成することができた。

#### 【0055】実施例 10、11

チタニアとシリカの比率を代えた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。金属酸化物の配合比は、チタニア 9 0 重量%に対してシリカ 1 0 重量%（実施例 10）、および、チタニア 6 0 重量%に対してシリカ 4 0 重量%（実施例 11）となるようにした。

【0056】得られた親水性被膜は、ともに厚さ 1 3 0 nm の透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は実施例 10、11 とともに 4° で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は 1 0°（実施例 10）と 6°（実施例 11）で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を 3 0° 以上にすると、実施例 10、11

とも呼気によって曇りが発生したが、キセノンランプで 0.5 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 12 時間照射すると、水滴接触角は 6°（実施例 6）と 1 1°（実施例 7）となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。本実施例によるコーティング液は、調整 2 週間後にも透明膜を形成することができた。

#### 【0057】実施例 12

チタニアとアルミナの比率を代えた以外は、実施例 4 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。金属酸化物の配合比は、チタニア 6 0 重量%に対してアルミナ 4 0 重量%となるようにした。

【0058】得られた親水性被膜は、厚さ 1 3 0 nm の透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は 4° で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は 1 0° で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を 3 0° 以上にすると、呼気によって曇りが発生したが、キセノンランプで 0.5 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 12 時間照射すると、水滴接触角は 1 1° となり、再び呼気試験をすると曇りは発生しなかった。本実施例によるコーティング液は、調整後 24 時間以内であれば透明膜を形成することができた。実施例 1～12 で得られた親水性被膜の表面を、綿布に工業試験用ダスト 8 種を付着したもので 20 回強く擦り、表面の耐傷付き性試験を行った。実施例 6、7 はほとんど傷が付かず、実施例 1～5、8～12 も数本の薄い傷が見えるものの、目立つ傷の発生はなかった。

#### 【0059】比較例 1

配位子としてジエタノールアミンを用いた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造したが、シリカゾル添加直後、コーティング液はゲル化し被膜を形成するに至らなかった。

#### 【0060】比較例 2

配位子としてエチレングリコールを用いた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成したところ、厚さ 1 1 0 nm の透明な被膜が得られた。得られた被膜表面の水滴接触角は 3.5° で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は 8° で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を 3 0° 以上にすると、呼気によって曇りが発生した。これにキセノンランプで 0.5 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 12 時間照射しても、水滴接触角は 1 7° であり、再び呼気試験をすると曇りが発生した。上記のように、得られた親水性被膜は光触媒性能の点で十分とは言えないものであった。

#### 【0061】比較例 3

配位子として 2-（2-メトキシエトキシ）エタノールを用いた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成したところ、厚さ 1 1 0 nm の透明な被膜が得られた。得られた被膜表面の水滴接

触角は  $2.5^\circ$  で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は  $7^\circ$  で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を  $30^\circ$  以上にすると、呼気によって曇りが発生した。しかし、これにキセノンランプで  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を 12 時間照射しても、水滴接触角は  $23^\circ$  であり、再び呼気試験をすると曇りは発生した。上記のように、得られた親水性被膜は光触媒性能の点で十分とは言えないものであった。

#### 【0062】比較例 4

添加するシリカゾルとして、IPA-XS（日産化学工業株式会社製の商品名、粒子系  $4 \sim 6 \text{ nm}$ ）と、コロコート 6P（コロコート社製の商品名）の 2 種類を用いた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。金属酸化物の混合比は、チタニア 55 重量%、IPA-XS 10 重量%、コロコート 6P 35 重量%となるようにした。

【0063】得られた親水性被膜は、厚さ  $110 \text{ nm}$  の透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は  $4^\circ$  で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。24 時間暗室中に放置した後の接触角は  $13^\circ$  で呼気試験により曇りが発生した後、すぐに晴れた。オレイン酸を付着させ接触角を  $30^\circ$  以上にすると、実施例 6、7 とともに呼気によって曇りが発生したが、キセノンランプで  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を 12 時間照射しても、水滴接触角は  $23^\circ$  で親水性の回復能力が低く、呼気試験により曇りが発生した。上記のように、得られた親水性被膜は光触媒性能の点で十分とは言えないものであった。

#### 【0064】比較例 5、6

配位子として添加する 1, 3-ブタジオールの量を代えた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液と親水性被膜を作製した。1, 3-ブタジオールの添加量は、 $0.2 \text{ mol/L}$ （比較例 5）と  $5.5 \text{ mol/L}$ （比較例 6）となるようにした。比較例 5 のコーティング液は、シリカゾルを加えた段階でゲル化し、成膜を行なうことが出来なかった。比較例 6 により得られた親水性被膜は、厚さ  $130 \text{ nm}$  の透明なものであった。得られた被膜表面を、綿布に工業試験用ダスト 8 種を付着したもので 20 回強く擦ったところ、室内光でも目立つ傷が数本発生し、耐傷付き性の面で不十分なものであった。

#### 【0065】比較例 7

チタニアとシリカの比率を代えた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。金属酸化物の配合比は、チタニア 95 重量%に対してシリカ 5 重量%となるようにした。得られた親水性被膜は、厚さ  $110 \text{ nm}$  の透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は  $4^\circ$  で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。24 時間暗室中に放置した後の接触角は  $20^\circ$  で呼気試験により曇りが発生した。以上より、得られた親水性被膜は、光が照射されない状態での

親水性の劣化が大きく、実用性に欠けるものであった。

#### 【0066】比較例 8

チタニアとシリカの比率を代えた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。金属酸化物の配合比は、チタニア 50 重量%に対してシリカ 50 重量%となるようにした。得られた親水性被膜は、厚さ  $130 \text{ nm}$  の透明なものであった。得られた被膜表面の水滴接触角は  $4^\circ$  で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。24 時間暗室中に放置した後の接触角は  $7^\circ$  で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を  $30^\circ$  以上にすると呼気によって曇りが発生するようになったが、キセノンランプで  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を 12 時間照射しても、水滴接触角は  $25^\circ$  となり、呼気試験による曇りは防止できなかった。

以上のように、本比較例により得られた親水性被膜は、親水性の維持能力には優れるが、汚染し疎水化した場合の、光分解による親水性回復能力が劣り、実用性に欠けるものであった。

#### 【0067】比較例 9

チタニアとアルミナの比率を代えた以外は、実施例 4 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。金属酸化物の配合比は、チタニア 50 重量%に対してシリカ 50 重量%となるようにした。得られた親水性被膜は、厚さ  $130 \text{ nm}$  でやや濁りが見られた。得られた被膜表面の水滴接触角は  $4^\circ$  で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は  $9^\circ$  で呼気試験により曇りはなかった。オレイン酸を付着させ接触角を  $30^\circ$  以上にすると、呼気によって曇りが発生するようになったが、キセノンランプで  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を 12 時間照射しても、水滴接触角は  $30^\circ$  となり、再び呼気試験による曇りが発生した。以上のように、本比較例により得られた親水性被膜は、親水性の維持能力には優れるが、汚染し疎水化した場合の、光分解による親水性回復能力が劣り、実用性に欠けるものであった。また、膜の透明性もやや劣るものであった。

#### 【0068】比較例 10

コロイダルシリカとして、MA-ST-M（日産化学工業株式会社製の商品名、粒子径  $20 \sim 30 \text{ nm}$ ）を用いた以外は、実施例 1 と全く同様にコーティング液を製造し、親水性被膜を形成した。得られた親水性被膜は厚さ  $130 \text{ nm}$  で、やや白濁していた。得られた被膜表面の水滴接触角は  $4^\circ$  で呼気を吹きかけても曇りは発生しなかった。また、24 時間暗室中に放置した後の接触角は  $17^\circ$  で呼気試験により曇りが発生した。オレイン酸を付着させ接触角を  $30^\circ$  以上にすると、呼気によって曇りが発生するが、キセノンランプで  $0.5 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を 12 時間照射しても、水滴接触角は  $20^\circ$  で、呼気試験による曇り発生は解消しなかった。以上の

ように、本比較例によるコーティング液から得られる親水性被膜は、膜質や膜特性共に、十分なものでなかった。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

実施例

例	コーティング液の製造条件					形成された親水性被膜の性質				液安定性
	配位子	チタニウム配位子 (モル比)	シリカゾル (40%の添加量)	アルミナゾル (10%の添加量)	金属化合物中の チタン量%	膜質	無光状態での 維持性能	光透過 性能	耐腐付き 性能	
実施例 1	1,3-ブタジール	1 : 1	IPA-S (粒径 8~11nm) 30重量%	—	70重量%	○	○	○	△	2週間 以上
実施例 2	2-ヒドロキシ-2,4- ペンタジール	1 : 1	IPA-S (粒径 8~11nm) 30重量%	—	70重量%	○	○	○	△	2週間 以上
実施例 3	2,2,4,4-テトラヒドロ- 1,3-シクロブタジール	1 : 1	IPA-S (粒径 8~11nm) 30重量%	—	70重量%	○	○	○	△	2週間 以上
実施例 4	1,3-ブタジール	1 : 1	—	74%TA-S20 (粒径 10~20nm) 30重量%	70重量%	○	△	○	△	24 hr以内
実施例 5	1,3-ブタジール	1 : 1	IPA-XS (粒径 4~6nm) 20重量%	74%TA-S20 (粒径 10~20nm) 10重量%	70重量%	○	△	○	△	24 hr以内
実施例 6	1,3-ブタジール	1 : 1	IPA-XS (粒径 4~6nm) 10重量% 74%TA-S20 10重量%	—	80重量%	○	○	○	○	2週間 以上
実施例 7	1,3-ブタジール	1 : 1	IPA-XS (粒径 4~6nm) 5重量% 74%TA-S20 15重量%	—	80重量%	○	○	○	○	2週間 以上
実施例 8	1,3-ブタジール	1 : 3	IPA-S (粒径 8~11nm) 30重量%	—	70重量%	○	○	○	△	2週間 以上
実施例 9	1,3-ブタジール	1 : 8	IPA-S (粒径 8~11nm) 30重量%	—	70重量%	○	○	○	△	2週間 以上
実施例 10	1,3-ブタジール	1 : 1	IPA-S (粒径 8~11nm) 10重量%	—	90重量%	○	○	○	△	2週間 以上
実施例 11	1,3-ブタジール	1 : 1	IPA-S (粒径 8~11nm) 40重量%	—	80重量%	○	○	○	△	2週間 以上
実施例 12	1,3-ブタジール	1 : 1	—	74%TA-S20 (粒径 10~20nm) 10重量%	60重量%	○	○	○	△	24 hr以内

【 0 0 7 0 】

【表 2】

比較例

例	コーティング液の製造条件					形成された親水性被膜の性質	液安定性	問題点
	配位子	サリチン酸と配位子 (モル比)	シリカゾル (ゾルの添加量)	アルミナゾル (ゾルの添加量)	金属錯化物中の シリカ重量%			
比較例 1	サリチン酸	1 : 1	IPA-S (粒径8~11nm) 30重量%	—	70 重量%	—	×	膜中にゲル化しコーティング不可能
比較例 2	エリツリツコ-4	1 : 1	IPA-S (粒径8~11nm) 30重量%	—	70 重量%	○	○	光触媒性能良好
比較例 3	2-(2-メチルプロピル) シロキサン-4	1 : 1	IPA-S (粒径8~11nm) 30重量%	—	70 重量%	○	○	光触媒性能良好
比較例 4	1,3-ブタジオール	1 : 1	IPA-S (粒径4~6nm) 10重量% MA-ST-M 35重量%	—	55 重量%	○	△	光触媒性能良好
比較例 5	1,3-ブタジオール	1 : 0.4	IPA-S (粒径8~11nm) 30重量%	—	70 重量%	—	—	膜中にゲル化しコーティング不可能
比較例 6	1,3-ブタジオール	1 : 11	IPA-S (粒径8~11nm) 30重量%	—	70 重量%	○	○	耐擦付き性能良好
比較例 7	1,3-ブタジオール	1 : 1	IPA-S (粒径8~11nm) 5重量%	—	95 重量%	○	×	親水維持性能良好
比較例 8	1,3-ブタジオール	1 : 1	IPA-S (粒径8~11nm) 50重量%	—	50 重量%	○	○	光触媒性能良好
比較例 9	1,3-ブタジオール	1 : 1	—	70重量% MA-ST-M (粒径10~20nm) 50重量%	50 重量%	△	○	光触媒性能良好
比較例 10	1,3-ブタジオール	1 : 1	MA-ST-M (粒径20~30nm) 30重量%	—	70 重量%	△	△	光触媒性能良好

【0071】表1および2の説明

膜質 ○：良好，△：やや失透，×：不透明

親水維持性（24 h r 暗所放置後）

○：曇りが発生しない

△：曇りが発生するがすぐ消失する

×：曇りが発生して消失しない

光触媒性能（オレイン酸をキセノンランプで12 h r 分解後）

○：曇りが発生しない

△：曇りが発生するがすぐ消失する

×：曇りが発生して消失しない

傷つき性（8種ダストをつけた綿布で擦動後）

○：傷なし

△：傷が発生するが目立たない

×：目立つ傷が発生する

-：評価未実施

【0072】

【発明の効果】本発明の親水性被膜形成用コーティング液は、安定性に優れるため、これにより得られる親水性被膜は、親水効果が長く持続される上に、耐摩耗性にも

優れる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 甲斐 康朗  
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**